

File 351:Derwent WPI 1963-2005/UD,UM &UP=200504

(c) 2005 Thomson Derwent

\*File 351: For more current information, include File 331 in your search.  
Enter HELP NEWS 331 for details.

Set	Items	Description
?	s pn=de 10148131	
	S1	1 PN=DE 10148131
?	t 1/9/1	

1/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015389515

WPI Acc No: 2003-450459/200343

XRAM Acc No: C03-119874

XRPX Acc No: N03-359251

**A proton conducting membrane useful for electrochemical applications, especially fuel cells without spacer groups based on a non-vinyl polymer with an aromatic ring**

Patent Assignee: HTP HIGH TECH PLASTICS AG (HTPH-N); GKSS FORSCHUNGSZENTRUM GEESTHACHT GMBH (KNVS ); JAKOBY K (JAKO-I); PEINEMANN K (PEIN-I); PEREIRA S N (PERE-I)

Inventor: LANG F P; PALLANITS J A; JAKOBY K; PEINEMANN K; PEREIRA NUNES S; NUNES S P; PEREIRA S N

Number of Countries: 032 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 1020148131	A1	20030508	DE 12001048131	A	20010928	200343 B
AT 200201467	A	20030515	AT 20021467	A	20020927	200343
AT 411407	B	20031115	AT 20021467	A	20020927	200402
EP 1420039	A1	20040519	EP 200225250	A	20021112	200434 N
US 20040101731	A1	20040527	US 2002303071	A	20021123	200436 N
CA 2412310	A1	20040520	CA 2412310	A	20021120	200440 N

Priority Applications (No Type Date): DE 12001048131 A 20010928; EP 200225250 A 20021112; US 2002303071 A 20021123; CA 2412310 A 20021120

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 1020148131	A1		4	C08J-005/22	
AT 200201467	A			G11B-007/24	
AT 411407	B			G11B-007/24	Previous Publ. patent AT 200201467
EP 1420039	A1	G		C08J-005/22	

Designated States (Regional): AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR

US 20040101731 A1 H01M-008/10

CA 2412310 A1 E H01M-002/14

Abstract (Basic): DE 10148131 A1

NOVELTY - A proton conducting membrane for electrochemical applications, especially for fuel cells, from a polymer based on a polymer with an aromatic ring but not a vinyl polymer, where the polymer with the aromatic ring has phosphonic acid groups, which are covalently bonded directly without spacer groups to the aromatic ring is new.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) the polymer with the aromatic ring, which is a prepolymer with phosphonic acid groups as above; and

(2) a process for obtaining the base polymer (BP) by the steps:

AM

(a) bromination or iodination of the BP;  
(b) reaction of the halogenated BP in (a) with phosphonic and/or phosphoric acid esters in the presence of a transition metal catalyst,  
(c) hydrolysis of the polymer obtained in (b) and  
(d) conversion of the polymer obtained in (c) to a membrane in the form of a polymer film by a known method.

USE - The membrane is useful for fuel cells (claimed).

ADVANTAGE - The membrane obtained has improved properties, and avoids some drawbacks of previous membranes, e.g. liability to oxidation due to the use of an alkylene spacer and the high price of the materials used, e.g. fluorine containing materials.

pp; 4 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The BP is a polysulfone. The steps (a) to (d) above are carried out in the presence of a solvent.

Title Terms: PROTON; CONDUCTING; MEMBRANE; USEFUL; ELECTROCHEMICAL; APPLY; FUEL; CELL; SPACE; GROUP; BASED; NON; VINYL; POLYMER; AROMATIC; RING

Derwent Class: A26; A85; L03; X16

International Patent Class (Main): C08J-005/22; G11B-007/24; H01M-002/14; H01M-008/10

International Patent Class (Additional): B01D-071/68; B01D-071/72; B01D-071/82; C08G-075/20; C08J-005/20; G11B-033/00; H01M-008/00; H01M-008/02

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J06; A10-E04A; A10-E09; A10-E20; A12-E06B; L03-E04A2

Manual Codes (EPI/S-X): X16-C01C

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; P1490-R F61 D01; M9999 M2460; M9999 M2313; L9999 L2391; L9999 L2313; L9999 L2460; M9999 M2233 M2222; M9999 M2266 M2222; L9999 L2233 L2222; L9999 L2266 L2222; H0293

\*002\* 018; ND01; Q9999 Q8060; B9999 B3269 B3190; B9999 B4637 B4568; Q9999 Q7410 Q7330

\*003\* 018; P- 5A C1 7A I-; H0157

\*004\* 018; Tr-R; C999 C000-R; C999 C271

? logoff

20jan05 09:08:01 User271967 Session D1139.2

Sub account: 3799.0000-000 TTS/CAS



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 48 131 A 1**

⑥ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/22**  
C 08 G 75/20  
B 01 D 71/82  
H 01 M 8/02

⑦ Aktenzeichen: 101 48 131.4  
② Anmeldetag: 28. 9. 2001  
④ Offenlegungstag: 8. 5. 2003

DE 101 48 131 A 1

⑦ Anmelder:  
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH,  
21502 Geesthacht, DE

⑦ Vertreter:  
Niedmers & Seemann, 22767 Hamburg

⑦ Erfinder:  
Jakoby, Kai, 40237 Düsseldorf, DE; Nunes, Suzana  
Pereira, 21502 Geesthacht, DE; Peinemann,  
Klaus-Victor, 21502 Geesthacht, DE

⑤ Entgegenhaltungen:  
EP 09 13 422 A2  
WO 01 70 858 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen

⑤ Bereitgestellt wird eine protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Brennstoffzellen, aus einem Polymer auf Basis eines aromatischen Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt. Das Polymer weist Sulfonsäuregruppen, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind.

DE 101 48 131 A 1



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen, ein Polymer zur Herstellung dieser Membran und die Verwendung dieser Membran in einer Brennstoffzelle.

[0002] Brennstoffzellen gelten als zukunftsweisende emissionsarme Alternative zu konventionellen Energiegewinnungsverfahren. Für mobile Anwendungen ist die Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM) von besonderem Interesse. Eine protonenleitende Polymermembran ist die zentrale Komponente in diesem Brennstoffzellentyp. Nasion®, bei dem es sich um ein von DuPont hergestelltes perfluoriertes Polymer mit Sulfonsäure-Seitengruppen handelt, und ähnliche Produkte von Asahi sind noch immer die marktbeherrschenden Membranmaterialien für diesen Anwendungszweck.

[0003] Es gibt zahlreiche Untersuchungen zur Verwendung anderer Polymere als Membranmaterialien in Brennstoffzellen. Bei diesen Polymeren handelt es sich allerdings fast ausschließlich um sulfonierte Materialien, deren Protonenleitfähigkeit auf Sulfonsäure-Gruppen zurückzuführen ist.

[0004] In einer neueren Veröffentlichung (M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato. Novel phosphonated perfluorocarbon polymers. Eur. Polym. J. 36 (2000) 1035-41) wird die Synthese von perfluorierten Polymeren mit Phosphonsäure-Seitengruppen, ausgehend von perfluorovinylloxysubstituierten Phosphonsäuren als Monomere, beschrieben, die dann mit Tetrafluoroethylen und Perfluoropropylvinylether copolymerisiert werden. Die Verwendung derartiger Polymere in Brennstoffzellen ist in der US-A 6 087 032 beschrieben.

[0005] Weitere Brennstoffzellenmembranen aus Polymeren mit Phosphonsäure-Seitengruppen sind beispielsweise in der US-A 5 422 411 beschrieben. Diese bekannten Polymere werden durch radikalische Homo- und Copolymerisation von  $\alpha,\beta,\beta$ -Trifluorstyrol-4-phosphonsäureestern und anschließende Esterhydrolyse hergestellt. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um ein Polystyrol mit perfluorierter Hauptkette, das an den Phenylringen mit Phosphonsäure-Gruppen funktionalisiert ist.

[0006] Weitere Polymere zur Anwendung in Brennstoffzellen sind in der US-A 5 679 482 beschrieben. Es handelt sich dabei um fluorfreie Styrol-Copolymere mit einer gemischten Funktionalisierung aus Sulfonsäure- und Phosphonsäure-Gruppen. Dort sind primär SEBS-Copolymere beschrieben, deren Styrol-Einheiten durch Umsetzung mit  $\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OR})_2$  phosphoniert werden können. In dem Produkt sind die Phosphonsäure-Gruppen dann nicht unmittelbar, sondern über eine Methylen-Einheit an die aromatischen Ringe gebunden.

[0007] Auch die US-A 4 605 685 befasst sich mit der Phosphonierung von Vinylpolymeren, die jedoch zur Entwicklung von Kationenaustauscher-Membranen verwendet werden. Die Phosphonierung von Polybenzimidazol ist in der US-A 5 599 639 beschrieben; dabei wird Lithiumhydrid mit  $\text{BrCF}_2\text{PO}(\text{OR})_2$  umgesetzt. Bei dem erhaltenen Produkt sind die Phosphonsäure-Gruppen kovalent über  $\text{CF}_2$ -Einheiten an Stickstoffatome der Imidazolringe gebunden.

[0008] Die ersten Untersuchungen zur Verwendung phosphonierter Polymere in Brennstoffzellen wurden von Cabasso (X. Xu, I. Cabasso. Preliminary Study of Phosphonate Ion Exchange Membranes for PEM Fuel Cells. Polym. Mat. Sci. Eng. 68 (1993) 120-1) veröffentlicht. Zur Membranherstellung wurde dabei ein phosphoniertes Polyphenylenoxid sowie daraus erzeugte Polymerblends eingesetzt. Auch bei diesem Polymer, dessen Synthese in der US-A 4 073 754

beschrieben ist, sind die Phosphonsäure-Gruppen durch Methyleinheiten von den aromatischen Ringen der Polymerhauptkette getrennt. Diese Alkyl-Spacer setzen die chemische Stabilität der Materialien gegenüber Oxidationsmitteln herab und beeinträchtigen somit die Langzeitstabilität der Membranen im Brennstoffzellenbetrieb.

[0009] Ein wesentlicher Nachteil der eingangs genannten, perfluorierten Materialien, wie z. B. Nasion® ist der hohe Preis dieser Materialien. Durch die Verwendung fluorfreier aromatischer Polymere könnte es vielleicht möglich sein, die Materialkosten abzusenken, ohne die chemische Stabilität zu beeinträchtigen. In der Literatur finden sich deshalb zahlreiche Untersuchungen zur Sulfonierung von Polysulfonen, Polyetherketonen, Polyetheretherketonen, Polyamiden und Polyphosphazenen. Alle diese Materialien besitzen allerdings zahlreiche Nachteile.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Arylpolymer mit Phosphonsäure-Seitengruppen bereitzustellen, das zur Herstellung verbesserter, protonenleitfähiger Membranen eingesetzt werden kann. Aufgabe der Erfindung ist ferner, die Bereitstellung einer entsprechenden Membran.

[0011] Gelöst werden diese Aufgaben durch die Lehren der Ansprüche.

[0012] Bei der erfindungsgemäßen Membran kommt ein Polymer auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers zum Einsatz, bei dem es sich jedoch nicht um ein Vinylpolymer handelt. Dieses Polymer, das auch als Arylpolymer bezeichnet werden kann, wird phosphoniert, und zwar derart, dass die Phosphonsäure-Gruppen kovalent direkt an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind. Mit anderen Worten, es existieren keine Spacer-Gruppen, wie das bei den bisher bekannten phosphonierten Membranen bzw. Polymeren der Fall war.

[0013] Das Phosphonsäure-Gruppen aufweisende Polymer kann vorzugsweise zusätzliche Sulfonsäure-Gruppen aufweisen bzw. dadurch modifiziert sein.

[0014] Bei dem Basispolymer handelt es sich vorzugsweise um ein Polymer aus der Klasse der Polysulfone, der Polyethersulfone, der Polyetherketone, der Polyetheretherketonen, der Polyarylenoxide, der Polyarylenulfide, der Polyimide, der Polybenzimidazole, der Polyoxadiazole, der Polytriazole und der Polyphosphazene.

[0015] Es sind zwar schon Verfahren zur direkten Phosphonierung aromatischer Ringe bekannt, die sich jedoch bei einer polymeranalogen Ausführung als unzuverlässig erwiesen. Beispielsweise stellt die Friedel-Crafts-Reaktion mit  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  den einfachsten und kostengünstigsten Weg zur direkten aromatischen Phosphonierung dar. Es ist jedoch bekannt (M. Hartmann, U. Ch. Hipler, H. Carlsohn. Synthese von Styrencopolymeren ungesättigter Phosphonsäuren. Acta Polymerica 31 (1980) 165-8), dass diese Reaktion am Polymer aufgrund der Trifunktionalität von  $\text{PCl}_3$  fast ausschließlich zu vernetzten Produkten führt.

[0016] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers und der erfindungsgemäßen Membran wurde ein dreistufiges Verfahren zur Phosphonierung entwickelt. Bei diesem Verfahren wird das Basispolymer in der Stufe a) bromiert oder iodiert. In der Stufe b) wird das erhaltene, bromierte oder iodierte Polymer mit einem oder mehreren Phosphonsäureestern(n) und/oder einem oder mehreren Phosphorigsäureestern(n) in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators umgesetzt. Die resultierenden polymeren Arylphosphonsäureester werden dann in der Stufe c) zur freien Phosphonsäure hydrolysiert. Die so erhaltenen Produkte sind löslich in vielen polaren organischen Lösemitteln, aber unlöslich in Methanol und Wasser. Die Produkte lassen sich aus der Lösung zu mechanisch und thermisch stabilen Fil-



men verarbeiten, die als Membranen Anwendung finden können.

[0017] Zudem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei der beschriebenen Umsetzung ein Lösemittel einzusetzen.

[0018] Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen phosphonierten Polymere kann die thermische Stabilität der daraus erhaltenen Brennstoffzellen-Membranen verbessert werden, so dass die Betriebstemperatur von PEM-Brennstoffzellen erhöht werden kann.

[0019] Die Erfindung wird im folgenden anhand der bevorzugten Ausführungsformen beschreibenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

##### Bromierung von Radel Polysulfon

[0020] Die Bromierung erfolgte nach dem in der US-A 4 999 415 beschriebenen Verfahren. Der Bromanteil im bromierten Polymer wurde durch Elementaranalyse bestimmt. Die Zusammensetzung des Produktes entsprach der Summenformel  $C_{24}H_{14}SO_4Br_2$ . Der Substitutionsgrad betrug 200% (pro Repetiereinheit des Polymeren).

#### Beispiel 2

##### Phosphonierung des dibromierten Radel Polysulfons (RBr) aus Beispiel 1

[0021] Eine Lösung von 10,0 g RBr in einer Mischung aus 50 ml 1,2-Dichlorbenzol, 20 ml Diethylphosphit und 5 ml Triethylamin wurde unter Argon-Atmosphäre zu einer auf 90°C erhitzten Lösung von 0,3 g  $Pd(PPh_3)_4$  in einer Mischung aus 50 ml 1,2-Dichlorbenzol, 20 ml Diethylphosphit und 5 ml Triethylamin getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann 96 h lang unter Lichtausschluss auf 130°C erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurden weitere 0,3 g  $Pd(PPh_3)_4$ , 40 ml Diethylphosphit und 10 ml Triethylamin sukzessive zugegeben. Nach 96 h wurde das Polymer in Methanol ausgefällt, in Chloroform aufgenommen und in Methanol erneut ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 8,0 g Produkt erhalten. Der Gehalt an Phosphonsäureester-Gruppen wurde durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Es ergab sich übereinstimmend ein Substitutionsgrad von 58% pro Repetiereinheit des Polymeren.

#### Beispiel 3

##### Phosphonierung des dibromierten Radel Polysulfons (RBr) aus Beispiel 1

[0022] Der Reaktionsansatz aus Beispiel 2 wurde wiederholt. Anstelle des  $Pd(PPh_3)_4$  wurden 0,3 g  $Pd_2(dba)_3$   $CHCl_3$  (dba = Dibenzylidenacetone) als Katalysator eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 96 h lang auf 120°C erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurde weitere 0,2 g Katalysator, 70 ml Diethylphosphit und 10 ml Triethylamin sukzessive zugegeben. Es wurden 8,5 g Produkt erhalten. Durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse wurde bestimmt, dass der Substitutionsgrad an Phosphonsäureester-Gruppen im Produkt 77% pro Repetiereinheit des Polymeren betrug.

#### Beispiel 4

##### Phosphonierung des dibromierten Radel Polysulfons (RBr) aus Beispiel 1

[0023] Eine Lösung von 10,0 g RBr und 0,3 g  $Pd_2(dba)_3$

$CHCl_3$  in einer Mischung aus 30 ml Diphenylether, 60 ml Diethylphosphit und 5 ml Triethylamin wurde unter Argon-Atmosphäre zunächst 1 h lang auf 90°C, dann 96 h lang auf 120°C erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurden weitere 0,2 g Katalysator, 40 ml Diethylphosphit und 15 ml Triethylamin sukzessive zugegeben. Nach 96 h wurde das Polymer in Methanol ausgefällt, in Chloroform aufgenommen und in Methanol erneut ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 9,5 g Produkt erhalten. Der Gehalt an Phosphonsäureester-Gruppen wurde durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Es ergab sich übereinstimmend ein Substitutionsgrad von 88% pro Repetiereinheit des Polymeren.

#### Beispiel 5

##### Hydrolyse der polymeren Phosphonsäureester aus den Beispielen 2-4

[0024] Das phosphonierte RBr aus den Beispielen 2-4 wurde in 48%iger Bromwasserstoffsäure suspendiert und 24 h lang unter Rückfluss erhitzt.

[0025] Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie ließen sich in dem Produkt keine intakten Phosphonsäureester-Gruppen mehr nachweisen. Bei dem hydrolysierten Produkt aus Beispiel 4 entsprach der Gehalt an freien Phosphonsäuren somit einer Ionenaustauscherkapazität von 1,6 mmol/g. Die getrockneten Produkte waren nach Zugabe von 5% konzentrischer Salzsäure leicht löslich in Dimethylacetamid. Aus diesen Lösungen konnten mechanisch und thermisch stabile Polymerfilme hergestellt werden.

#### Patentansprüche

1. Protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Brennstoffzellen, aus einem Polymer auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind.

2. Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Sulfonsäure-Gruppen an das Polymer gebunden sind.

3. Membran nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Basispolymer um ein Polymer aus der Klasse der Polysulfone,

4. Membran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer erhältlich ist, indem folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden

- a) das Basispolymer wird bromiert oder iodiert,
- b) das in Stufe a) erhaltene, bromierte oder iodierte Polymer wird mit Phosphonsäureestern und/oder Phosphorigsäureestern in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators umgesetzt,
- c) das in Stufe b) erhaltene Polymer wird hydrolysiert, und
- d) aus dem in Stufe c) erhaltenen Polymer wird auf per se bekannte Weise eine Membran in Form eines Polymerfilmes hergestellt.

5. Membran nach Anspruch 5, dadurch erhältlich, dass die Verfahrensschritte a), b) und c) in einem Lösungsmittel durchgeführt werden.

6. Polymer auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vi-



nylpolymer handelt dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind.

7. Polymer nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer die in den Ansprüchen 2 und 3 beschriebenen Eigenschaften besitzt und/oder nach den in den Ansprüchen 4 bis 5 beschriebenen Verfahrensschritten erhältlich ist.

8. Verwendung einer Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in einer Brennstoffzelle.

9. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die in den Ansprüchen 4 bis 5 beschriebenen Verfahrensschritte durchgeführt werden.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

